

特開平11-327145

(43) 公開日 平成11年(1999)11月28日

(51) Int. Cl. ⁴	続編記号	P 1
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039 6 0 1
7/004	5 0 4	7/004 5 0 4
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平10-132291	(71) 出願人	000000000 富士写真フイルム株式会社 神奈川県川崎市中原区中10番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 5月14日	(72) 発明者	岡田 保雄 静岡県静岡市田町川民4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	佐藤 健一郎 静岡県静岡市田町川民4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(72) 発明者	青木 利明 静岡県静岡市田町川民4000番地 富士写真フイルム株式会社内
		(74) 代理人	弁護士 斎藤 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 深紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対して、特に現像率、レジストプロファイルが優れ、現像欠陥の問題を生じないとともに、半導体製造プロセス上安定性の優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】 環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、分子量が100以下のスルホネアミド構造を含む化合物、含酸素塩基性化合物及びフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)分子量が300以下のスルホニアミド構造を含む化合物、(D)含酸素官能基化合物、及び(E)フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】更に(F)酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が200以下の低分子酸分解性塩阻止化合物を含有することを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】露光光源として、220nm以下の波長の遠紫外光を使用することを特徴とする請求項1又は2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、IC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の記録装置の製造、さらにその他のフォトファブリケーション工程に使用されるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。更に詳しくは遠紫外線、X線、電子線等の短波長の光エネルギーを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物、特にArFエキシマレーザを用いる半導体素子の微細加工に好適に用いられるポジ型感光性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体集積回路は高集積化が進み、LSIやVLSIが実用化されるとともに集積回路の最小パターン幅はサブミクロン・クロンの領域に至り、さらに微細化が進んでいる。そのため、微細パターン形成のためのフォトリソグラフィ技術に対する要求がますます厳しくなっている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が知られている。例えば644nmビットまでの集積度のDRAMの製造には、現在まで、短波長緑の441nm(39nm)が光源として使用され、256ビットDRAMの量産プロセスには、1.5μmに変わりKrFエキシマレーザ(248nm)が露光光源として実用化されてきた。また1.5μmビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、ArFエキシマレーザ(193nm)、F₂エキシマレーザ(157nm)、X線、電子線の利用が有効であると考えられている(上野巧ら、「短波長フォトリソ材料-LSIに向けた除細加工-」、ふんしん出版、1988年)。

【0003】特にArFエキシマレーザが次世代の露光光源として注目され、ArFエキシマレーザ露光の高露度、高解像力で、且つドライエッチング耐性に優れたレジストの開発が望まれている。従来の1μm及びKrFエキ

シマレーザ露光用のレジスト材料においては、高いドライエッチング耐性を得るために、芳香族ポリマーを含有するレジストが広く用いられており、例えばポラリマ樹脂系レジストあるいはポリビニルフェノール系の化学増感型レジストが知られている。しかしながら、ドライエッチング耐性を付与する目的で導入された芳香族ポリマーを含有するレジストは、ArFエキシマレーザ光の波長域ではほとんど光を吸収しないために、レジスト膜の底部にまで露光することの困難であり、従来のレジストでは断面形状の良好なパターンが得られなかった。

【0004】また、レジストの透明性を改良するために芳香族を全く含まない脂肪族ポリマー、例えばポリメタクリレートを用いる方法が知られている(1/Na, C5ci, Technol., 89, 3357(1991))。しかしながら、これらのポリマーを用いる際には、ドライエッチング耐性が十分でなく、実用的でない。ArFエキシマレーザ露光用のレジスト材料の開発に当たっては、透明性が良好で、高いドライエッチング耐性の両方を有することが最大の課題とされている。

【0005】一方近年、脂肪族炭化水素を含有するレジストが、芳香族系と同様のドライエッチング耐性を示し、且つArFエキシマレーザ光の吸収が小さいことがProc. SPIE, 1672, 66(1992)で報告され、注目されるようになってきた。脂肪族炭化水素を含有するポリマーをレジストに応用する試みは古くからなされ、例えば特開昭60-195342号、特開平1-217433号、特開平2-59751号ではノルボルネン系のポリマーが開示されており、特開平2-146045号には環状脂肪族炭化水素骨格と無水マレイン酸単位を有するアルカリ可溶性樹脂が僅く開示されている。また、特開平5-80513号ではノルボルネンと酸分解で保護されたアクリル酸系エステル共重合体が、特開平4-39065号、特開平5-265212号、特開平5-80515号、特開平2-214512号では側鎖にアダマンタン骨格を有する共重合体が開示され、特開平2-232324号、特開平9-221529号では、有機律炭化水素基を有する炭素数7〜12の脂肪族環式炭化水素基がポリマーの側鎖に連結した化合物、例えば、トリシクロ[5.2.1.0,2,6]デカンジメチレン基、トリシクロ[5.2.1.0,2,6]デカンジメチレン基、ノルボルナンジメチレン基、ノルボルナンジメチル基、ノルボルナンジル基、また、特開平7-199465号にトリシクロデカニル基、シクロペンタニル基、シクロペンタニルオキシエチル基、ノルボルニル基、シクロヘキシル基がポリマーの側鎖に連結した化合物が開示されている。更に、特開平9-324968号にはシクロヘキサジニソルボルニル骨格を主鎖に有する重合体が、特開平9-230595号、特開平9-244249号、特開平20-107735号、WO97-33196、EP9794438、EP9799278号にはシクロオレフィン等の各種環状オレフィン類が主鎖に導入された重合体が開示され、特開平8-82925号、特開平9-230590号にトリルペノイド骨格の内、メンチル基またはメンチル誘導体基を

有する化合物が好ましいことが記載されている。

【0008】また、リソグラフィプロセスに起因する欠陥が歩留まり低下の大きな要因の一つになっており、最近、特に重要な問題となっている。例えば、露光欠陥は一般に露光時の気流と現像液中の溶存気体によるマイクロバブルが原因となる欠陥を発生させると言われており(平野ら、第42回応用物理学会講演予行集27p-26-9(1996))、ウェファァーが大口径化し、現像液の吐出量が増加するに従って、さらに露光対策が重要となっている。これらの対応策として、ソフトに現像液が吐出されるような露光上の改良(サイエンスフォーラム社出版、USI製造コンタミネーションコントロール技術、41(1992)、巻頭)や溶存気体の脱気機構の付加により気泡の発生が抑制されているものの十分満足できるレベルではない。

【0009】また、現像欠陥を低減するために、現像液中にネオノシンの誘導性官能基を添加し、現像液の酸性を向上させ露光耐性を促進する工夫や、ノボラック系のレジスト中の界面活性剤の種類と添加量を最適化することで酸阻性を向上させる試みがなされた(岡田ら、第42回応用物理学会講演予行集27p-26-7(1996))。しかし、これらの方法では芳香族系ポリマーを用いたArF用の化学増感レジストの現像欠陥を低減することは、十分でないばかりか、むしろ、逆効果になる場合さえあり、現像欠陥を低減するためにどのように対応しているのか、これまで全く改良の指針がなかった。しかも現像欠陥を低減するために、レジストの硬直性を向上させると現像率やプロファイルが劣化する傾向があり両立化が極めて困難であった。

【0010】さらに、従来の芳香族系ポリマーを用いたArF用半導体化学増感レジストでは、例えばProc. SPIE 1672, 46, (1992)、Proc. SPIE 2438, 351, (1995)、Proc. SPIE 2438, 363, (1995)、Proc. SPIE 1925, 14, (1993)、Proc. SPIE, Sci. Tech. Vol. 8, No. 4, 535(1995)、Proc. SPIE, Sci. Tech. Vol. 5, No. 1, 207(1992)、Proc. SPIE, Sci. Tech. Vol. 8, No. 4, 561(1995)、Jpn. J. Appl. Phys. 33, 702, (1996)等に報告されているように、露光から熱処理(PEB)までの処理時間が長くなるに依り、発生した酸が拡散したり、また、基剤中の塩基性不純物によりレジスト表面部の酸が失活してしまい、感度や現像後のレジストパターンプロファイルが劣化してしまいうような問題があった。これを解決する手段として、芳香族系ポリマーを用いた化学増感レジストにアミンを添加する技術が特開63-149640号、特開5-249662号、特開5-327369号、特開5-289322号、特開5-249883号、特開5-289340号、特開5-327365号、特開5-237382号、特開6-242659号、特開6-242660号、特開6-296100号、特開6-265110号、特開6-317902号、特開7-320929号、特開7-146558号、特開7-319163号、特開7-308840号、特開7-333844

号、特開7-219217号、特開7-26678号、特開7-28247号、特開8-22210号、特開8-110610号、特開8-123030号、特開9-274312号、特開9-166872号、特開9-292706号、特開9-325496号、特開9-308840号、US525453号、US5629134号、US5667938号等に多く開示されており公知である。しかしながらこれらのアミンを環状縮合炭化水素骨格構造を有する芳香族系ポリマーを用いたArF用の化学増感レジストに添加すると同時に、芳香族系ポリマーを用いた場合と同様、感度変化や増感後のレジストパターンのプロファイル変化や線幅変化に対して効果があるものの、露光後欠陥が極めて劣る結果となりその効果が望まれていた。

【0011】一方、感度向上やレジストパターンの形状改善を目的として、ArFエキシマレーザ光用の化学増感レジスト組成中にカルボン酸化合物やスルホン酸アミド化合物を添加することが特開7-30679号、特開7-301279号、特開7-181263号、特開7-29680号に開示され、特開6-214392号、特開9-39837号、W03/01805号にはアミド化合物やイミド化合物を添加することが開示され公知である。また、特開9-6020号公報にはアミンとカルボン酸化合物を添加し、感度、耐酸力に優れ、露光からPEBの間の引張り時安定性を改良することが、提案されている。

【0012】ところが、特開9-6020号で好ましいものとして開示されている組成中で感度のアミン(例えばメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン)と芳香族カルボン酸(例えばサリチル酸、ニトロ安息香酸、フタル酸)を環状縮合炭化水素骨格構造を有する芳香族系ポリマーを用いたArFエキシマレーザ光用の化学増感レジスト組成中に添加すると、ArFエキシマレーザ光用の化学増感レジスト組成物の場合と同様、露光からPEBの間の引張り時安定性に対して効果がみられないもの、露光後欠陥が極めて劣る結果となり、その効果が望まれていた。また、融点のアミンはPEBの間に蒸発しやすいため、感度の向上効果が全く現れなくなったり、ホットプレートなどの半導体製造に用いられる装置をアミンで汚染してしまうなどのプロセス上の問題を発生させた。

【0013】同様に、特開9-181263号、特開7-92600号に開示されているスルホン酸アミド化合物を環状縮合炭化水素骨格構造を有する芳香族系ポリマーを用いたArFエキシマレーザ光用の化学増感レジスト組成物に添加すると、確かに表面腐蝕現象の形成は抑制されるものの、現像欠陥が発生してしまうという問題を有していた。

【0014】【本発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は露光後、特にArFエキシマレーザ光に対して、特に炭酸

率、レジストプロファイルが優れ、現像欠陥の問題を生じないとともに、半導体製造プロセス上安定性の優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明等々は、ポジ型感光性樹脂組成物の構成材料を鋭意検討した結果本発明に至った。即ち、本発明は下記構成によって達成される。

(1) (A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を含み、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体、

(B)活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物、(C)分子量が100以下のスルホンアミド構造を含む化合物、(D)含窒素塩基性化合物、及び(E)フッ素及び/またはシリコン系界面活性剤、を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

(2) 更に(F)酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶解性が酸の作用により増大する分子量が200以下の低分子酸分解性溶解阻止化合物を含有することを特徴とする上記(1)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

(3) 露光光源として、270nm以下の波長の紫外光を使用することを特徴とする上記(1)又は(2)に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【0014】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、前記の現像欠陥に対し特異的に優れた効果を有する。その理由は明白ではないが、(C)スルホンアミド化合物と、(D)含窒素塩基性化合物と、(E)特定の界面活性剤との組み合わせにより得られたものと推測される。例えば(C)スルホンアミド化合物と、(E)特定の界面活性剤との組み合わせでは、本発明の効果は実現できなかった。

【0015】

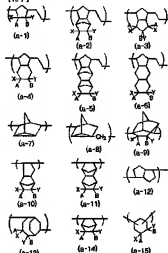
【実施例の概略の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。まず、本発明における(A)環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する、酸の作用により分解してアルカリ可溶性となる重合体としては、従来知られているものを用いることができるが、その重合体の具体例としては、例えば下記(a-1)～(a-15)で表されるような

主鎖に環状脂肪族炭化水素骨格単位を有し、酸の作用により分解する基(酸分解性基ともいう)を有する重合体や、前記に環状脂肪族炭化水素骨格を有する下記(b-1)～(b-7)で表される繰り返し単位と、酸分解性基を有する重合体を挙げることができる。

【0016】また、下記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位等の環状脂肪族炭化水素骨格構造を有する構造単位以外に、下記(c-1)～(c-4)で表される構造単位を共重合成分として含んでもよい。

【0017】

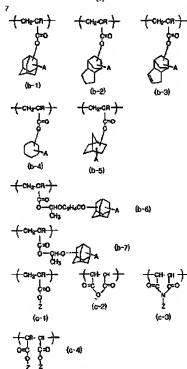
【化1】



【0018】

【化2】

(5)



【0019】前記(a-1)～(a-15)、(b-1)～(b-7)で表される構造単位において、A、Bは各々独立に水素原子、水素基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換の、アルキル基、アルコキシ基又はアリール基を表し、AとBとが結合して環を形成してもよい。X、Yは、各々独立に酸の作用により分解する基を表す。前記(c-1)～(c-7)、(c-1)～(c-4)においてRは水素原子、メチル基等の炭素数が1～3個のアルキル基を表す。Zは水素原子、炭素数が1～10個の置換もしくは非置換のアルキル基、アルコキシカルボニル基もしくは環の作用により分解する基を表す。

【0020】上記において、アルコキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルカルボニル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルキル基としては、置換されていてもよい、直鎖、分岐あるいは環状アルキル基が挙げられ、具体的

には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、1-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピル基、1-プロピル基、プロポキシ基、イソプロポキシ基等が挙げられる。炭素数が1～10個のアリール基としては、2-フロベニル基等が挙げられる。AとBとが結合して形成する環としては、AとBが結合して-C(=O)-O-C(=O)-、-C(=O)-NH-C(=O)-、-CH₂-C(=O)-O-C(=O)-、等を形成して環となったものが挙げられる。

【0021】酸の作用により分解する基としては、-CH₂、-COOR_a基もしくは-CH₂、-OCOR_b基が挙げられる。ここでR_aは、炭素数2～20個の炭化水素基を表し、その炭化水素基としては、

40

50

ーブチル基、ノルボルニル基、シクロデカエリル基等が挙げられる。R₁としては、テトラヒドロフラン基、シクロヘキサエリル基、エトキシエチル基、イソプロピルエチル基等のアルコキシエチル基、ラクトン基、又はシクロヘキサエリルエチル基を就す。nは0又は1を表す。

【0022】上記各基における更なる置換基としては、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

【0023】前記(a-1)〜(a-6)で表される構造単位を有する重合体は、例えば、遷移オレフィン類をメタセシス触媒の存在下、有機溶媒中、あるいは非有機溶媒中で開環重合することによって得られる。開環(共)重合は例えば W.L. Truett Jr. J. Am. Chem. Soc., 82, 2337(1960)や A. Pacreanu, Macromol. Chem., 189, 2585(1967)および特開昭51-21350号、特開平1-197460号、特開平2-42094号、特開昭52-79797号に記載の合成方法により容易に重合できる。ここで用いられるメタセシス触媒とは、例えば高分子字会編「高分子の合成と反応(1)」共立出版(1977-1981(1992))や特開昭57-77997号に記載の化合物、具体的にはタングステン及び/またはモリブデン系などの遷移金属のハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物またはこれらと第三成分とからなる触媒系が用いられる。

【0024】上記タングステンおよびモリブデン化合物の具体例としては、五価化モリブデン、六価化タングステンおよびタングステンオキシテトラクロライドが挙げられ、有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリスイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムモノオキシドおよびトリエチルアルミニウム-水(モル比1:0.5)が挙げられる。開環重合をおこなうにあたり、上記タングステンまたはモリブデンの化合物1モルに対する有機アルミニウム化合物の使用割合は0.5モル以上が好ましい。重合活性等を向上させる目的で用いられる第三成分の触媒としては、水、遊離化水素、酸素含有有機化合物、チソン含有有機化合物、ハロゲン含有有機化合物、リン含有有機化合物、硫黄含有有機化合物、金属含有有機化合物が挙げられ、タングステンまたはモリブデン化合物1モルに対して5モル以下の割合で併用される。単量体に対する触媒の使用割合は、これらの触媒にもよるが通常、単量体100gに対して0.1〜20モルの割合で使用される。

【0025】開環(共)重合における重合温度は、40°C〜150°Cが好ましく、不活性ガス雰囲気で行うのが望ましい。使用される溶媒の具体例としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンの様な脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサンの様な脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族炭化水素、塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロ

ロエチレン、1-クロロプロパン、1,2-クロロプロタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブromベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼンの様なハロゲン化炭化水素ならびにジエチルエーテルおよびテトラヒドロフランの様なエーテル炭化水素が挙げられる。

【0026】このような開環(共)重合により得られた重合体を水素化反応により、本発明に用いられる重合体が得られる。水素化反応において用いられる触媒は通常のオレフィン性化合物の水素添加反応に用いられているものを使用することができ、例えば、不均一触媒としては、パラジウム、白金、ニッケル、ルテチウム、ロジウムなどの貴金属触媒をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニアなどの担体に担持させた固体触媒などが挙げられる。また、均一触媒としては、チタン-亜ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルセチルアセトナート/トリエチルアルミニウム、オクタン酸/バド/α-ブチルチウム、チタンセンシクロトリジエチルアルミニウムモノクロライド、酢酸ロジウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウムなどのロジウム触媒を挙げることができる。これらの触媒のうち、不均一触媒を用いるほうが反応活性が高く、反応後の触媒除去も容易であり、得られる重合体が着色しないのが好都合である。水素添加反応は、高圧〜300気圧、好ましくは200気圧の水素ガス雰囲気下において、0〜200°C、好ましくは20〜180°Cで行うことができる。水素添加率は通常3%以上、好ましくは70%以上、さらに好ましくは80%以上である。水素添加率が50%未満の場合には、レジストの熱安定性や経時安定性を悪化させるのが好ましくない。

【0027】所定時間反応後、得られた本発明の重合体と未反応の単量体成分、副産物を分離する目的で還元剤、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明の重合体は、固相平衡器をつけたゲル浸透クロマトグラフィーで、保持時間を分子重量比のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子数が求められる。

【0028】前記(a-7)〜(a-25)で表される重合体は、例えば、フリーラジカル開始剤や有機金属錯体や環状触媒炭化水素モノマーのラジカル(共)重合により通常合成できる。具体的には、J. Macromol. Sci. Chem. A-5(3):491(1971)、同A-5(8):1339(1971)、Polymer Lett. Vol. 2, 469(1964)、US3143533号、US3261851号、US3580461号、US3793502号、US3793503号、特開平2-146045号記載の方法により合成できる。ラジカル(共)重合に用いられる好ましい開始剤は、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)や過酸化ベンゾイル、過酸化ジクミル等を挙げることができる。通常、開始剤の濃度は単量体の総重量に対して約0.01から0.1重量%、好ましくは0.05から0.1重量%の範囲になる。反応温度は高圧範囲に定められ、通常温度から250°Cの範囲、好ましくは40°Cから200°Cの範囲、さらに好ましくは60°Cから160°Cの範囲である。

【0029】重合もしくは共重合は有機溶剤中で行なう

11

のが好ましい。所定の温度で出発物質を溶解し、また生成物の重合物を溶解する溶剤が好ましい。好ましい溶剤は重合する単量体の種類によっても変わるが、例えばトルエンのような芳香族炭化水素類、酢酸エチルのような脂肪族または芳香族エステル類、およびアトラヒドロフランのような脂肪族エーテル類が挙げられる。所定時間反応後、得られた本発明の樹脂と参照の単量体成分、溶剤等を分離する目的で減圧蒸留、精製を行うのが好ましい。この様にして得られた本発明に用いられる重合体は、箇所特許権を付けたゲル透過クロマトグラフィーで、保持時間を分子重量既知のポリスチレンと比較して測定され、重量平均分子量が求められる。

【0030】(b-1)～(b-7)の構造単位を有する重合体、あるいは共重合成分(c-1)～(c-4)を含むものは、フリーラジカル開始剤の有効濃度存在下でラジカル(共)重合により合成できる。本発明に用いられる重合体中、残官能基は水素付置修飾を含む繰り返し単位の含有量は全単量体の繰り返し単位に対して、10モル%以上が好ましく、より好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。また、本発明に用いられる重合体中、酸分残基を有する繰り返し単位の含有量は全単量体の繰り返し単位中16～50モル%であり、好ましくは15～85モル%、更に好ましくは20～90モル%である。また、本発明に用いられる重合体中、(c-1)～(c-4)で表される単位等の他の共重合成分の含有量は全単量体の繰り返し単位中3～60モル%が好ましく、より好ましくは5～55モル%、更に好ましくは10～50モル%である。

【0031】本発明で用いられる重合体は、重量平均分子量が1500～100000の範囲にあることが好ましく、さらに好ましくは2000～70000の範囲、特に好ましくは3000～50000の範囲である。分子量が1500未満では耐ドライエッチング耐性、耐熱性、靱性と耐腐食性が不十分であり、分子量が100000を超えるレジスト密度が低下するため好ましくない。また、本発明で用いられる重合体の分岐度(branch)は好ましくは1.0～6.0、より好ましくは1.0～4.0であり、小さいほど耐熱性、耐酸性(レジストプロファイル、デフォーカスラチテッド等)が良好となる。

【0032】本発明において、上記(A)の重合体の感光性樹脂(溶媒は除く)中の添加剤としては、金属成分に於いて50～99.9重量%、好ましくは70～99重量%である。本発明においては、上記本発明における重合体以外に、必要により他のポリマーを含有することもできる。そのような他のポリマーとしては、上記(A)の重合体と相溶するものであればよく、例えばポリp-ヒドロキシステレン、水素化ポリp-ヒドロキシステレン、ノボラック樹脂等が挙げられる。本発明の組成物において、他のポリマーの好ましい使用範囲は、本発明における重合体100重量部あたり、30重量部以下、好ましくは25重

12

量部以下、特に好ましくは15重量部以下の割合で混合できる。

【0033】次に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物における(B)の活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物(光酸発生剤ともいう)について説明する。本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の例としては、光カチオン重合の光酸発生剤、光ラジカル重合の光酸発生剤、色変換の光酸発生剤、光変色剤、あるいは紫外線、遠紫外線、X線、分子線またはイオンビームにより酸を発生するマイクロフトレジストで公知の光酸発生剤およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0034】これらのうち本発明において使用されるのに好ましいものは、220nm以下の波長の範囲の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましく、なお、本発明の(A)の重合体との混合物が有機溶剤中に十分溶解するものであればいかなる光酸発生剤でもよい。また、単独、もしくは2種以上を混合して用いる、適当な増感剤を組み合わせて用いてもよい。使用可能な光酸発生剤の例としては、例えば3,0rg.Chem.Vol.3,43,46,15,30,35(1978)に記載のトリフェニルスルホニウム塩錯体及び特開平9-275072号に記載の他のオニウム塩(スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、シアソニウム塩、アンモニウム塩)も用いることができる。オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフェニル、ジフェニルヨードニウムビフェニル、ジフェニルヨードニウムテラフェニル、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアントラネート、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアントラネート、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアントラネート、トリフェニルヨードニウムテトラフェニル、トリフェニルヨードニウムヘキサフルオロアントラネート、(メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフェニル、オニウム塩、ビス(ヒプスルホニル)ヨードニウムトリフェニル、オニウム塩等が挙げることができる。

【0035】また、特開平3-103854号、特開平3-103856号、特開平4-121090号で表されるシアゾニルスルホニウム、ジシアゾニルスルホニウム、特開平4-121459号、特開平2-245756号に記載のイミダゾニルスルホニウム、特開平2-71270号に記載のジスルホニウムも好適に用いることができる。更に、USP3849137号、特開昭63-26653号、特開昭62-4932 6号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-123813号、特開昭63-146032号等に記載の光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した化合物も用いることができる。特開平7-25846号、特開平7-28237号、特開平7-32675号、特開平8-2732 6号記載の2-オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族ア

50

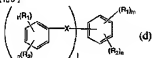
ルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスチレンイミドスルホネート類、さらにJ. Photopolym. Sci., Technol., Vol. 1, 7, No. 3, 423 (1994)に記載のスルホニウム塩なども好適に用いることができ、単独でもしくは2種以上の組み合わせで用いられる。

〔0036〕これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として、通常0.001～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。光線発生剤の添加量が0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また、添加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎプロパールの劣化やプロセス（特にベーク）マージンが狭くなり好ましくない。

〔0037〕次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる（C）分子量が100以下のスルホンアミド構造を含む化合物について説明する。（C）の化合物の分子量は、好ましくは200～900であり、より好ましくは300～800である。上記スルホンアミド構造を含む化合物としては、例えば下記一般式（d）で表される化合物を挙げることができる。

〔0038〕

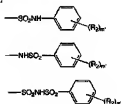
〔化3〕



〔0039〕式中、R₁は、

〔0040〕

〔化4〕



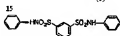
〔0041〕を表し、R₂は、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、低級アルキル基、アミノ基、-SO₂NH₂基を表し、複数のR₂が互いに結合して環を形成してもよい。Xは単結合あるいは-C(R₃)(R₄)-、-O-、-SO₂-、-NH-、-SO₂NH-又は-SO₂NHSO₂-を表し、R₃又はR₄は各々独立に水素原子、水酸基、メチル基、又はエチル基を表す。m、m'、nは各々1又は2を表し、kは、0、1又は2を表し、lは0、1、2又は3のいずれかを表す。上記において、低級アルキル基としては、炭素数1～4個のアルキル基が好ましく具体的に、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、1-ブチル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

〔0042〕また、R₂において、複数のR₂のうち2つが結合して形成する環としては、ベンゼン環、ナフタレン環等が挙げられる。

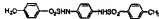
〔0043〕上記一般式で表される化合物の具体例としては、例えば、次の化合物を挙げることができる。これらは2種以上を混合して用いることもできる。

〔0044〕

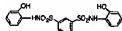
〔化5〕



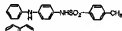
(d-1)



(d-2)



(d-3)



(d-4)



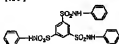
(d-5)



(d-6)

【0045】

【化8】



(d-7)



(d-8)



(d-9)

【0046】本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる上記スルホンアミド構造を含む化合物の使用量は、感光性樹脂組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～15重量部、好ましくは0.01～10重量部である。0.001重量部未満では本発明の効果が十分に得られず、15重量部を超えると耐解像度が低下するので好ましくない。また、本発明の効果を損なわない範囲で、低分子脂肪族非環状カルボン酸や芳香族カルボン酸を混合してもよいが、カルボキシ基を有する重合体、例えばスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体及びカルボキシ基置換ノルボルネン重合体などのオリゴマー-鎖は、レジストプロファイルを劣化させるもので好ましくない。

【0047】次に本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられる（D）感光性増感性化合物について説明する。感光性増感性化合物としては、有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇昇やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150℃のアミンが好ましく、固体アミンであれば融点が100℃以上のものが特に好ましい。

【0048】即ち、特開昭63-149640号、特開平5-249662号、特開平5-127399号、特開平5-289322号、特開平5-249683号、特開平5-289340号、特開平5-232706号、特開平5-257282号、特開平6-242605号、特開平6-242606号、特開平6-266100号、特開平6-266110号、特開平6-312902号、特開平7-120929号、特開平7-146558号、特開平7-319163号、特開平7-508840号、特開平7-333844号、特開平7-219217号、特開平7-92678号、特開平7-28247号、特開平8-22120号、特開平8-110536号、特開平8-123010号、特開平9-274312号、特開平9-166871号、特開平9-292708号、特開平9-325496号、特開平9-508840号、US525453号、US5629134号、US5667938号等、に記載の有機アミンや塩基性のアンモニウム塩やスルホニウム塩などが用いられ、昇昇やレジスト性能を劣化させないものであればよく、室温で液体のアミンであれば高沸点150℃のアミンが好ましく、固体アミンであれば、融点が100℃以上のものが特に好ましい。

【0049】具体的には、1,5-ジシアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-ノウンチセン、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、4,6-ジメチルアミノピリジン、1-ナフチルアミン、ピペリジン、ヘキサメチレンテトラミン、イミダゾール類、ピペラジン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、トリス(ヒドロキシメチルアミノメタン)、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ピリジニウム-β-トルエンスルホナート、2,4,6-トリメチルピリジニウム-β-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウム-β-トルエンスルホナート、テトラメチルアンモニウムラクトート等が挙げられる。感光性増感性化合物の使用量は、感光性組成物（溶媒を除く）100重量部に対し、通常、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部である。0.001重量部未満では本発明の添加効果が十分得られない。一方、10重量部を超えると感度

の低下や非真直部の現像性が著しく悪化する傾向がある。これら化合物は、単独で用いても良いし、2種以上混合して用いることもできる。

【0050】次に、本発明の水溶性感光性樹脂組成物に用いられる(Ⅴ)フッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤について説明する。フッ素系界面活性剤及び/またはシリコン系界面活性剤としては、フッ素原子を含有する界面活性剤、ケイ素原子を含有する界面活性剤、又はフッ素原子とケイ素原子の両方を含有する界面活性剤を挙げることができる。例えば、特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭62-226745号、特開昭62-17099号、特開昭63-34540号、特開平7-230269号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-59089号記載の公知のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤を挙げることができる。下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。

【0051】例えばエフトップEF301、EF303(新鉄田化成(株)製)、フロラートFC430、431(住友スリーム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F185、F08(大日本インキ(株)製)、アプロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)等のフッ素系及び/またはシリコン系界面活性剤、ポリトリオキサンポリマーMP-341(信越化学工業(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤のうち、本発明ではフッ素原子とシリコン原子の両方を有する界面活性剤が、現像欠陥の改善の点で特に優れる。

【0052】これらの界面活性剤の添加量は、本発明の組成物中の樹脂分100重量部当たり、通常0.01重量部〜2重量部、好ましくは0.01重量部〜1重量部の範囲で添加される。これらの界面活性剤は単独で用いても良いし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【0053】本発明の水溶性感光性組成物には必要に応じて酸の作用により分解しうる基を有し、アルカリ溶剤性の酸の作用により増大する分子量が200以下の低分子酸分解性酸阻防止化合物を含むことができる。例えばPro C-SP1E-2724、355(1996)号特開平8-15865号、U5330619号、U5332932号、J. Photopolym. Sci., Tech., Vol. 10, No. 3, 511(1997)に記載されているような酸分解性基を含有する、コール樹脂導体、テトラロコール樹脂導体、デオキシコール樹脂導体、リトコール樹脂導体、ウルソコール樹脂導体やアビエチン樹脂導体のような脂環状化合物のようなもの、または、酸分解性基を含有するナフタレン系導体などの芳香族化合物も用いることができる。さらに、特開平6-31319号記載の低分子の酸分解性酸阻防止化合物も230nmの透過性を低下させないレベルの添加範囲で用いることもできるし、1,2-ナフトキノンジアジト化合物も使用できる。

【0054】本発明において、上記低分子酸分解性酸阻

防止化合物を使用する場合、その添加量は感光性組成物の全重量(塗布厚を除く)を基準として、通常1〜90重量%の範囲で用いられ、好ましくは3〜40重量%、更に好ましくは5〜30重量%の範囲で使用される。これらの低分子酸分解性酸阻防止化合物を添加すると露光現像欠陥がさらに改良されるばかりか耐ドライエッチング性の改良にも効果があることがわかった。

【0055】本発明の水溶性感光性組成物には必要に応じてさらに現像液に対する溶解阻防止性化合物、ハレーション防止剤、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、接着剤、架橋剤、光増感発生剤等を含有することができる。【0056】好適なハレーション防止剤としては、照射する放射線を効果よく吸収する化合物が好ましく、フルオレン、α-フルオレン、ベンゾフルオレンのような置換ベンゼン類、アントラセン、アントラセン-9-メタノール、アントラセン-9-カルボキシエチル、フェナントレン、ペリレン、アズレンのような多環式芳香族化合物などが挙げられ、これらの内、多環式芳香族化合物が特に好ましい。これらのハレーション防止剤は基から放射光を低減し、レジスト膜内の多量放射の影響を少なくさせることで、定直感度の向上を効果する。

【0057】本発明の感光性組成物の感度性を改良したり、現像性を改善する目的で下記界面活性剤を使用することができる。このような界面活性剤の例としては、例えばポリオキシエチレングリコールエーテル、ポリオキシエチレンステアレート、ポリオキシエチレンオクタフルエニルエーテル、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等のモノエチレン系界面活性剤が挙げられる。

【0058】感光性による酸発生率を向上させる為、下記に挙げるような光増感剤を添加することができる。好適な光増感剤としては、具体的にはベンゾフェノン、p-ピクテラメチルジアミノベンゾフェノン、2-クロロピクテラントラ、アントラセン、9-エトキシアントラセン、ピレン、フェノチアジン、ベンジル、ベンゾフラビン、アセトフェノン、フェナントレン、ベンゾキノ、アントラキノ、1,2-ナフトキノ等であるがこれらに限定されるものではない。これらの光増感剤は高感度ハレーション防止剤としても使用可能である。

【0059】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶解した後、適宜例えば孔径0.05μm〜0.2μm程度のフィルタで濾過することによって清液として調製される。ここで使用される溶媒としては、例えばエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエ

ナルエーテルメセート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、6-メトキシイソブタン酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トリエチル、キシレン、酢酸シクロヘキシル、シアセトニアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドなどが挙げられる。これらの溶媒は溶解性も強くは混合して用いられる。溶媒の選別は、前記溶媒に対して溶解性や塩析への塩析性、揮発安定性などに影響する点に留意であり、溶媒に溶解される水分とこれらの性質に依存する。溶媒の性質は、溶媒の性質に依存する。

【060】さらに本発明の感光性樹脂組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を10ppm以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。

〔200611〕超硬式性鋼形成物を基盤としてスピンナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、プリベーク（高真空加熱）し、所定のマスフローを流して20mm以下の厚さの炭素皮で覆出し、圧延炭素皮付鋼材を1枚1枚導出する。その最上段より良好な形状のトビヤークを得ることができ、ここで用いられる基盤としては半導体装置その他の製造技術において通常用いられる基盤であればよく、例えばシリコン基板、ガラス基板、珪酸塩ガラスミックス基板などから選ばれる。また、これらの鋼材上には必ず必要に応じて追加の層、例えばシリコン酸化物層、窒化膜、金膜層、阻絶絶縁膜、導電膜、反射防止膜などが存在してもよく、また各種の配線、回路などが作り込まれていてもよい。さらには、これらの鋼板にレジストパターンの形成層を施すために、窒素に浸漬して熱処理されているのもよい。適当な炭素皮の組成物としては、例えば、1,3,3,3-テトラキスマチルジシラン(CDCl₃)などが好まれる。

【0062】書面上に宣布されるレオスタ膜厚は、約0.1μm～0.2μmの範囲で行きつく。A点発光の強度は、0.1 mW～1.5 mWの範囲である。書面上に宣布されたレオスタ膜厚は、約60°～160°の温度で約10～100時間ブリークするのが好ましい。ブリークの速度が低く、時間が短かければレオスタ膜中の異質溶剤が十分に多くなり、書面上に宣布するなどの弊害を生じると考えられる。また、逆にブリークの温度が高く、時間が長ければ 感圧性複写剤のバインダー、光酸発生剤などの増成成分が分解するなどの弊害が生じると考えられる。

【0063】ブリベーク線のレジスト膜を露光する装置としては市販の紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F₂エキシマ露光装置等が用いられ、特に本発明ではArFエキシマレーザーを露光光源とする装置が好ま

しい。露光波ピークは酸を結晶とする保護基の脱酸を生じさせる目的や定置液を消失させる目的、酸発生剤などを槽中に拡散させる目的等で行われる。この露光波ピークは先のブリーベークと同様にして行うことができる。例えば、ピーキング温度は約60〜160℃、好ましくは約90〜100℃である。

【0064】本発明の感光性経路阻害剤の現像液としては水溶性ポリトリウム、水溶性ポリケイ素、炭素ポリトリウム、ケイ素ポリトリウム、アンモニウム水素の塩類、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 α -プロピルピリジニウム等の第一アンモニウム、ジエチルアンモニウム、ジ-n-プロピルアンモニウム等の第二アンモニウム、トリエチルアンモニウム、メチルジエチルアンモニウム等の第三アンモニウム、ジメチルエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアルコールアンモニウム、水溶性チトラメチルアンモニウム(THAO)、水溶性チトラエチルアンモニウム(TEAO)、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムとヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムとヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムとヒドロキシド等の第四アンモニウム類、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビクロ[3.3.0]、7-アザ-7-ホホバネン、1,5-ジシアザビクロ[3.3.0]、シニアン等の置換アミン類等のポリカル水溶性阻害剤とすることができ、

【0065】更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類やケトン類などの親水性有機溶剤やアニオン系や陰イオン性界面活性剤および陽イオン性界面活性剤や陰性界面活性剤等添加しても使用する事ができる。これらの添加剤は、レジストの性能を向上させる目的以外にも基体との密着性を高める、現像液の使用量を低減させる、現像時の仮速に起因する欠陥を低減させる等のためにアルカリ水溶液に添加される。

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。

新開平9-24047号, 第4 例に記載のノルボルネン誘導体の開環重合体を水素化した重合体を, EP0789278 号記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は, 22600 のであった。

【00007】

[北7]



【0068】合成例2：重合体8の合成
特開平9-24247号、第1例に記載のノルボルネン酸塩の
の誘導重合体を水素化した重合体を、EP0789778号記載
の方法に従って合成した。重量平均分子量は、1700
0であった。

[0089]

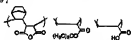
【化8】



【0070】合成例3：重合体Cの合成
ノルボルネン 無水マレイン酸、アクリル酸-ブチルおよびアクリル酸の共重合体を、特開平10-1079号 第7例に記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は、74000であり、各繰り返し単位とのモル比は（下記式の左から）50/25/25であった。

【0071】

【化9】



【0072】合成例4：重合体Dの合成
メタクリル酸アマンチルとアクリル酸-ブチルの共重合体を特開平7-23433号 第1例に記載の方法に従って合成した。重量平均分子量は、5000であり、各繰り返し

々繰り返し単位とのモル比は（下記式の左から）58/42であった。

【0073】

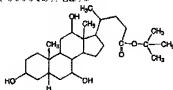
【化10】



【0074】合成例5：酸分解性低分子化合物aの合成
コロール12.7a(0.3セル)とチオニルクロライド12aの混合物を1時間反応させた。過剰のチオニルクロライドを除去し、得られた固体をテトラヒドロフラン150mlに溶かし、カリウム-*tert*-ブトキシド40g(0.35セル)を加え、反応混合物を5時間反応後、冷却し次いで水中に注ぎ、得られた固体を抽出して集め、水で洗った後圧下で乾燥した。この精製物を*n*-ヘキサンで再結晶し70%の収率でコロール-*tert*-ブチル（下記式）を得た。

【0075】

【化11】



【0076】

実施例、比較例（現象欠陥数の評価）

前記合成例1～4で得られた樹脂	10a、
光酸発生剤（トリフェニルスルホニウムトリプレート）	0.06a、
スルホニアミド化合物	0.25a、
酸分解性低分子化合物	0.5a、
含窒素架橋性化合物	0.10a、
界面活性剤	0.05a、
溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 52、4g	

を表-3における割合で配合した感光性樹脂組成物を0.1μmのテフロンフィルターにより濾過した。スピニングにてヘキサメチルジシラン処理を施したシリコン基板上に均一に塗布し20℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.99μmのレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、マスクを晒してArFエキシマレーザー光で露光し、露光後直ぐに130℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で25℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後乾燥した。このように

して得られたコンタクトホールパターンは形成されたサンプルをKLAテンコール（株）製KLA2112機により現象欠陥数を測定（Threshold12、Pixel Size=0.39）した（現象欠陥数-Ⅰ）。なお、比較のために露光しない現象、リンスしたサンプルについても同様にして現象欠陥数を測定（Threshold12、Pixel Size=0.39）した（現象欠陥数-Ⅱ）。結果を表-3に示す。表-3の結果から明らかのように本発明の組成物は、いずれも現象欠陥が極めて少なかった。

【0077】

〔表1〕

表1 ポリ型感光性樹脂組成物の地方

	重合体	光酸発生剤	スルホンアミド化合物	部分解性低分子化合物	含窒素低分子化合物	界面活性剤	溶剤
実施例1	A	PAG-1	SA-1	---	N-1	W-1	S-1
実施例2	B	PAG-1	SA-2	---	N-2	W-1	S-1
実施例3	C	PAG-1	SA-3	---	N-3	W-1	S-1
実施例4	D	PAG-1	SA-4	---	N-4	W-2	S-1
実施例5	B	PAG-1	SA-3	化合物a	N-1	W-2	S-1
実施例6	C	PAG-1	SA-2	化合物a	N-2	W-3	S-1
比較例1	A	PAG-1	---	---	---	---	S-1
比較例2	B	PAG-1	SA-5	---	---	W-1	S-1
比較例3	C	PAG-1	SA-6	---	---	W-1	S-1
比較例4	D	PAG-1	SA-5	---	N-5	---	S-1
比較例5	A	PAG-1	SA-5	---	N-5	W-4	S-1
比較例6	A	PAG-1	SA-1	---	---	W-1	S-1

〔0078〕 PAG-1:トリフェニルスルホニウムトリフレート

SA-1: 式 (4-1) 化合物

SA-2: 式 (4-2) 化合物

SA-3: 式 (4-5) 化合物

SA-4: 式 (4-6) 化合物

SA-5: ベンゼンスルホン酸アミド

SA-6: 4-メチルベンゼンスルホン酸アミド

N-1: ヘキサメチレンテトラミン

N-2: 1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン

N-3: 1,6-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン

N-4: 1,4-ジアザビシクロ[2.2.2] オクタン

* N-5: トリエチルアミン

W-1: メガファック F176 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系界面活性剤)

W-2: メガファック R08 (大日本インキ (株) 製) (フッ素系及びシリコン系界面活性剤)

W-3: ポリシロキサンポリマー-KP-34E (信越化学工業 (株) 製) (シリコン系界面活性剤)

W-4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル

30 S-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

〔0079〕

〔表2〕

表2 硬化欠陥数測定結果

	標準欠陥数・I	標準欠陥数・II
実施例1	3	4
実施例2	2	4
実施例3	2	5
実施例4	3	6
実施例5	0	0
実施例6	0	0
比較例1	65	342
比較例2	55	121
比較例3	38	66
比較例4	27	31
比較例5	23	32
比較例6	14	12

【0080】

【発明の要旨】本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、現象欠陥が極めて少なく、特にArFエキシマレーザー光な

との220 nm以下の遠紫外光を露光光源とする半導体素子製造に必要な微細パターンの形成に有効なことが可能である。